

① 日本国特許庁 (JP) ② 特許出願公開  
 ③ 公開特許公報 (A) 昭63-8406

④ Int.Cl.  
 C 08 F 14/18  
 2/16

識別記号 勤内整理番号  
 MKK 7602-4J  
 MBF 7224-4J

⑤ 公開 昭和63年(1988)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑥ 発明の名称 フッ素化モノマーの水性分散液中における重合方法

⑦ 特 願 昭62-103435

⑧ 出 願 昭62(1987)4月28日

優先権主張 ⑨ 1986年6月26日 イタリア(I.T.) ⑩ 20909A/86

⑪ 発明者

エンツオ・ジアンネツ イタリア国ノバラ、コルゾ・ペルチエルリ、70

ティ

⑫ 発明者

マリオ・ビスカ イタリア国アレツサンドリア、スバルト・マレンゴ、52

⑬ 出願人

アウシモント・ソチエ イタリア国ミラノ、フォロ・ブオナバルテ 31

ク・ペル・アフィオニ

⑭ 代理人

弁理士 倉内 基弘 外1名

### 明 詳 書

1. 発明の名称 フッ素化モノマーの水性分散液中における重合方法

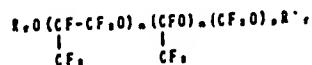
#### 2. 特許請求の範囲

(1) ラウカル開始剤及び弗素化界面活性剤を用いた水性分散液中における弗素化モノマーの重合及び共重合方法であって、重合条件下において液状であり且つ水性微細エマルションの状態で製造された中性水端基含有ペルフルオルボリエーテルの存在下において操作することを特徴とする前記重合及び共重合方法。

(2) ペルフルオルボリエーテルが500以上の平均分子量を有し、このペルフルオルボリエーテルの量が重合用水性溶液1Lにつき0.05mL以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) ペルフルオルボリエーテルが下記：

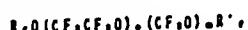
①ランダムなペルフルオルオキシアルキレン単位の分布を有する次式：



(式中、R 及び R' は互いに同一であっても異なっていてもよく、-CF<sub>2</sub>-、-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 又は-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> であり、

m、n 及び p は前記の平均分子量条件を満たすような値を有する)。

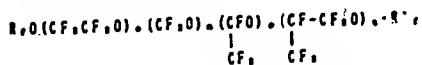
②ランダムなペルフルオルオキシアルキレン単位の分布を有する次式：



(式中、R 及び R' は互いに同一であっても異なるっていてもよく、-CF<sub>2</sub>- 又は-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> であり、

m 及び p は前記の条件を満たすような値を有する)。

③ランダムなペルフルオルオキシアルキレン単位の分布を有する次式：

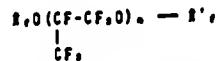


(式中、R 及び R' は互いに同一であっても

異なっていてもよく、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 又は $-C_3F_7$ であり。

$m$ 、 $n$ 、 $p$ 及び $q$ は前記の条件を満たすような値を有する)。

④次式:



(式中、 $R_3$ 及び $R'$ は互いに同一であっても異なるっていてもよく、 $-CF_3$ 又は $-C_2F_5$ 又は $-C_3F_7$ であり。  
 $n$ は前記の条件を満たすような値を有する)。

⑤次式:



(式中、 $R_3$ 及び $R'$ は互いに同一であっても異なるっていてもよく、 $-CF_3$ 又は $-C_2F_5$ 又は $-C_3F_7$ であり。  
 $n$ は前記の条件を満たすような値を有する)。

⑥次式:



(式中、 $R_3$ 及び $R'$ は互いに同一であっても

異なるっていてもよく、 $n$ は前記の条件を満たすような値を有する)。

の次式:



及び



(式中、 $R_3$ 及び $R'$ はペルフルオルアルキルであり、

$R'$ は $F$ 又はペルフルオルアルキルであり、

$n$ は前記の条件を満たすような値を有する)

の項から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 界面活性剤が酸末端基を有するペルフルオルポリエーテルの項に属する特許請求の範囲第1項記載の方法。

を特徴とする前記方法に関する、

#### 【従来の技術】

公知のように、フルオルオレフィン類は重合工程においてそれぞれ異なる反応性を有する。これらのいくつかはテトラフルオルエチレン(TFE)と比較して反応性が非常に低い又はない。この点については、例として $C_2F_5$ を挙げることができる。

また、数種のペルフルオル化ビニルエーテルにおいては、他のフルオルオレフィン類、特にTFEと比較して重合における反応性が非常に低い(米国特許第3,132,123号を参照されたい)。

この事実の結果として、互いに非常に異なる反応性を有するコモノマー群からコポリマーを製造するためには反応性の低いモノマーを高濃度にして操作する必要があり、従ってこのコモノマーの分圧を非常に高くして操作する必要がある。

例えば $C_2F_5$ 含有率5~25重量%の熱可塑性コポリマー-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(FEP)を製造するためには、気相中の $C_2F_5$ の濃度を高く

(5) 7~27重量%の $C_2F_5$ を含有するコポリマーが得られるような比で $C_2F_5$ を $C_2F_5$ と共に重合させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 0.5重量%より少ない量のペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテルを含有するコポリマーが得られるような比で $C_2F_5$ をペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテルと共に重合させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(7) 0.5~10重量%のペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテルを含有するコポリマーが得られるような比で $C_2F_5$ をペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテルと共に重合させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【技術分野】

この発明は、ラジカル開始剤の存在下において水性分散液中で効率化モノマーを重合及び共重合させる方法に関し、特に類似の操作条件下における既知の方法よりもはるかに重合速度が早いこと

(これらモノマー群の全圧 3.5~4.0 kgs/cm<sup>2</sup> (絶対圧) に相当) して操作する必要がある (米国特許第3,132,124号を参照されたい)。

しかし、非常に高い圧力下での操作を回避し同時に重合時間を短縮するためには、反応性の低いモノマーの重合速度を増大させる必要があった。

本出願人によるイタリア国特許出願第20256A/88号の主題は、重合操作において液状であり且つ水性エマルジョンの状態にある中性末端基含有ペルフルオルポリエーテルの存在下において、ラジカル開始剤及び発泡化界面活性剤を用いることによって水性分散液中で発泡化モノマーを重合及び共重合させる方法である。この方法はペルフルオルポリエーテルの不活性における通常の重合と比較して非常に多くの利点をもたらすが、しかしながら、容積の大きいオートクレーブを用いて操作する場合にエマルジョンの再現性の点でいくつかの問題点があった。さらにその上、この方法において重合速度の点で著しい効

高含有ペルフルオルポリエーテルのタイプのもの) の成分を単に混合することによって製造される。本発明において用いられる液状エマルジョンの詳細な説明は、本出願人によるイタリア国特許出願第20910A/88号に記載されている。

液状エマルジョン製造は再現性があり、容積作用によって影響されず、界面面積が非常に広い系を提供する。このことは、実験室規模から商業的規模まで問題なく重合方法を移行させ且つ重合速度が同じでありながら重合媒質中に存在するペルフルオルポリエーテルの量をかなり減少させる。

重合媒質に添加した瞬間にペルフルオルポリエーテルが液状エマルジョンの状態になることが重要であり。一方、一度オートクレーブ内で溶たんに希釈させたら、必ずしもこの状態になくてもよい。

#### 【発明の具体的な説明】

ペルフルオルオキシアルキレン単位の序列から成る任意のペルフルオルポリエーテルを有利に使用することができる。

を得るためにかなりの量のペルフルオルポリエーテルを使用する必要があり、このことは同時にかなりの経費の増大をもたらす。さらに、このエマルジョンは瞬時に製造されなければならず、そしてこのペルフルオルポリエーテル性エマルジョンは貯蔵寿命が制限されているので貯蔵することができない。

#### 【発明の概要】

驚くべきことに、ペルフルオルポリエーテルを水性液状エマルジョンの状態で製造することによって、上記の問題点を解消することができるということがわかった。

用語「液状エマルジョン」とは、分散エネルギーを提供することなく長期間安定な单一相溶液を提供するために、界面活性剤溶液によって中性末端基含有ペルフルオルポリエーテルを可溶化させた系を意味するため用いられる。

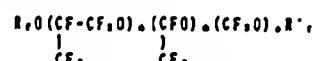
実際、液状エマルジョンは、水、中性末端基含有ペルフルオルポリエーテル及び発泡化界面活性剤 (特にカルボキシル末端基又は陽イオン系末端

ペルフルオルポリエーテルの平均分子量は、約500の域から始まって広い範囲に亘って変化し得る。

しかしながら、本発明の方法においては、600~3,000の範囲の平均分子量を有するペルフルオルポリエーテルを使用するのが好ましい。

好適なペルフルオルポリエーテルは、例えば以下の類のものである：

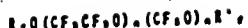
①ランダムなペルフルオルオキシアルキレン単位の分布を有する次式：



(式中、R及びR'は互いに同一であっても異なっていてもよく、-CF<sub>2</sub>-、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>又は-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であり、

n、m及びpは前記の平均分子量に関する条件を満たすような値を有する)。

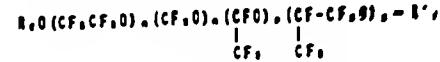
②ランダムなペルフルオルオキシアルキレン単位の分布を有する次式：



(式中、R<sub>1</sub>及びR'<sub>1</sub>は互いに同一であっても異なるっていてもよく、-CF<sub>3</sub>又は-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>であり。

m及びnは前記の条件を満たすような値を有する)。

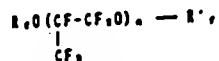
③ランダムなペルフルオロオキシアルキシン単位の分布を有する次式:



(式中、R<sub>1</sub>及びR'<sub>1</sub>は互いに同一であっても異なるっていてもよく、-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>又は-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であり。

m、n、p及びqは前記の条件を満たすような値を有する)。

④次式:



(式中、R<sub>1</sub>及びR'<sub>1</sub>は互いに同一であっても異なるっていてもよく、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>又は-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>である。



(式中、R<sub>1</sub>及びR'<sub>1</sub>はF又はペルフルオルアルキルであり。

R<sub>1</sub>ペルフルオルアルキルであり。

nは前記の条件を満たすような値を有する)。①の項のペルフルオルボリエーテルは商品名「Fomblin (登録商標名) Y」又は「Golden (登録商標名)」の下で、②の項のペルフルオルボリエーテルは商品名「Fomblin (登録商標名) Z」の下で商業的に販売されている(これらは全てモンテディソン (Montedison) 社により製造されている)。

③の項の商業的に販売の化合物は「Erytes (登録商標名)」(デュポン (DuPont) 社)である。④の項の化合物は、米国特許第4,523,039号又は「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (Journal of the American Chemical Society)」、第107卷 (1985

-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>であり。

nは前記の条件を満たすような値を有する)。

⑤次式:



(式中、R<sub>1</sub>及びR'<sub>1</sub>は互いに同一であっても異なるっていてもよく、-CF<sub>3</sub>又は-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>であり。

nは前記の条件を満たすような値を有する)。

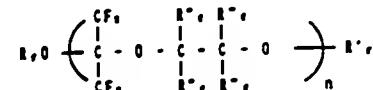
⑥次式:



(式中、R<sub>1</sub>及びR'<sub>1</sub>は互いに同一であっても異なるっていてもよく、-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>又は-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>であり。

nは前記の条件を満たすような値を有する)。

⑦次式:



及び

等)、第1197~1201頁に記載されている。⑤の項の化合物は、ヨーロッパ特許第148,482号 (ダイキン (Daikin))に記載されている。

⑥の項の化合物は、米国特許第3,665,041号に従って製造される。

⑦の項の化合物は国際特許出願公開W087/00538号に記載されている。

本発明の方法におけるペルフルオルボリエーテルの使用量は非常に少量である。この量は、混合用水性溶液1Lにつき約0.05~2mLである。好ましい量は、水性溶液1Lにつき約0.4~1.5mLである。

ラクカル開始剤としては、完素化モノマーの水性分散液中における重合において既知の任意の種類のものを使用することができます。

一般に、無機及び有機のいずれかの過酸化化合物が適している。無機過酸化物の中では、特に過酸化カリウム又は過酸化アンモニウムが好適である。有機過酸化物としては、ウスクシニルペルオ

キシドのような水溶性のもの及びに非水溶性のもの（例えばヨーロッパ特許第75.312号を参照されたい）が好適である。また、例えば米国特許第2,515,628号及び同第2,520,338号に記載されたもののようなアゾ化合物のタイプの既知のラジカル開始剤を使用することもできる。低い重合温度（例えば10～50°C）において操作することが望まれる場合には、レドックス系開始剤を使用することができる。

ラジカル開始剤の量は、フルオロオレフィン類の重合において通常採用される量である。この量は、重合されるモノマーの量に対して0.003～2重量%の範囲である。

ラジカル開始剤又は場合によってのレドックス系成分は、初めに全部を反応器内に導入することも、重合の間に少しづつ添加することもできる。

ラテックス粒子を安定化させるのに必要な界面活性剤は、中性ペルフルオルポリエーテル微細エマルジョン中に部分的に又は全体的に含有させる。一般に、この重合方法においては、微細エマ

ルジョン中に界面活性剤を含有させねば充分である。

好適な界面活性剤は、カルボン酸又はスルホン酸の類のペルフルオル化化合物、特に6～11個の炭素原子を含有するものから成る既知のものである。

さらに好適な界面活性剤は、1個又は2個の酸素基を有するペルフルオルポリエーテルの類のものである。

後者の類の界面活性剤は、中性末端基含有ペルフルオルポリエーテルに対してより良好な可溶化作用の利点を提供するので好ましい。

ペルフルオルポリエーテル微細エマルジョンは重合の初めに導入されなければならない。微細エマルジョンを重合媒質中に稀釈させた後には、ペルフルオルポリエーテルの分散度は考慮されない。これはまだ微細エマルジョンの状態にあるか、又はそれほど微粒化されていない状態にあるかも知れない。しかしながら、ペルフルオルポリエーテルの分散度は、本出願人のイタリア国特許

出願第20256A/86号に従う方法によって得ることのできるものより著しく高い。次いで他の成分（モノマー、開始剤及び場合によっては分子量調節剤）が導入される。

また、本発明の水性分散液における重合方法は、下記の類のC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>のコポリマーの製造にも有利に使用することができる：

- ・改質タイプのポリテトラフルオルエチレン、即ち、例えばペルフルオルプロパン、ペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテル類、充化ビニリデン、ヘキサフルオルイソブテン、クロルトリフルオルエチレンのような1種又はそれ以上のコモノマー少量（0.5モル%より少ない量）を含有するポリテトラフルオルエチレン；
- ・7～27重量%のC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>を含有するコポリマー（デュポン社のFEPタイプ）、0.5～10重量%、特に2～4重量%のペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテルを含有するコポリマー（PFAタイプ）、多量のC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>に

加えて充電化物タイプの第3のコモノマーを含有するコポリマー（例えばデュポン社の「Tefzel」（登録商標名））から成るC<sub>x</sub>F<sub>y</sub>の熱可塑性コポリマー；20～50モル%のペルフルオルアルキルペルフルオルビニルエーテル（又はペルフルオルオキシアルキルペルフルオルビニルエーテル）及び硬化性モノマーを含有するエラストマー状コポリマー（例えばデュポン社の「Kalrez」（登録商標名））；

- ・C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>=CH<sub>2</sub>/C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>/C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>及び
- ・C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>=CH<sub>2</sub>/C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>/PFVEの類のエラストマー状コポリマー。

本発明の重合方法を有効に利用できる別の場合として、熱可塑性C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>=CF<sub>3</sub>/エチレンコポリマー（Halarのタイプ）を挙げることができる。

本発明に従う方法は、前記の利点に加えて、充電化モノマーの共重合に関する本出願人のイタリア国特許出願第20256A/86号に示された

利点（従来より低い重合圧力下において操作できるということ）をもたらす。本発明の主眼を形成する方法の特長は、1 mol当たりの粒子数が極めて多いこと及び粒径が極めて小さいことを特徴とするフルオルボリマーの水性分散液が得られることである。1 mol当たりの粒子数の代表的な数値例は約 $0.5 \sim 5 \times 10^{14}$ である。

本発明の主眼を形成する方法の他の特長は、同じ重合速度において、本出願人のイタリア国特許出願第20258A/86号の例中に示されたものよりペルフルオルボリエーテルの使用量が約1倍低いということ（これは前記の利点をもたらす）である。

#### 【実施例】

以下の実施例は、本発明に従う方法の実用的な具体例のいくつかを單に例示するためのものである。

例において得られたポリマー物質の特性を測定するために、以下の分析及び特性決定方法を用いた：

比に4.5を掛けることによって計算する。

c) 融解物の粘度又はメルトフローインデックス(MFI)を測定するために、ASTM規格D-1238-65Tに記載され、しかし、シリンドラー、ピストン及びノズル洗出口は防錆性材料から製造された装置を用いた。ノズルの洗出口は長さ8 mmであり、その内径は2.0955 mmである。シリンドラーの直徑は0.95 cmである。所定の量のポリマーをシリンドラー内で融解させ、約10分間372°Cに保持した。次いでピストン上5 kgの一定の押出圧を維持しながら、この融解ポリマーをノズルから押出した。10分間でノズルから押出されたポリマーのグラム数を基としてMFIを計算した。ボアズで表わされる融解ポリマーの見掛け粘度を得るために、53.500をMFIで割れば充分である。

d) アルミニウムシート上で樹脂1.0 gを計量し、これを真空系と連結されたガラス容器内に入れ、この容器内を真空(2 mmHg)にし、

a) パーキン・エルマー(Perkin Elmer)社製のDSC-IV型の熱量分析計を用いた示差熱量分析によって、融解開始温度、融解ピーク温度及び融解終了温度を測定した。コポリマー約1.0 gを室温から350°Cまで毎分10°Cの加熱速度で加熱した。このポリマーを毎分10°Cの速度で室温まで冷却し、同じ加熱速度で再び350°Cに加熱した。融解吸熱の最大値に対応する温度を、以下において第2の融解ピーク温度と呼ぶ。

b) 340°Cにおける押出成形によって得られた0.05 mm ± 0.01 mmの薄膜を、ニコレット(Nicolet)社製の20SXB型分光器を用いてFTIR分光分析することによって、C, F./C, F. : コポリマー中のHFP含有率を測定した。983 cm<sup>-1</sup>のHFPの特性吸収バンドの吸光度と2353 cm<sup>-1</sup>の標準吸収バンドの吸光度との間の比を、以下において吸光度比と呼ぶ。HFPの含有率重量%を、種々の物質又支から得られた適当な検量線を用いて、吸光度

一度平面に達したらこの容器を380°Cに加熱し、所定の時間におけるこの容器内の圧力を記録することによって、揮発度指数(V.I.)を測定した。下記の式から揮発度指数を計算した：

$$V.I. = \frac{(P_0 - P_t)V}{10}$$

(式中、P<sub>0</sub>及びP<sub>t</sub>はそれぞれ時間0及び40分後におけるこの容器内のmmHgで表わされる圧力であり。

Vはこの容器の容積(121 ± 0.2 cm<sup>3</sup>)である)。

a) レーザー光線粒数によるクルター(Coulter)社製の微小寸法測定器を用いて、平均粒径を測定した。ラッテクス試料を100倍に希釈し、ミリポア(Millipore)社製の1.0 μの沪過器上で沪過した。8回測定を実施し、最大値及び最小値を捨て、得られた数値の算術平均を平均粒径とした。このデータは、平均粒径を測定するために用いられる別法である透過電子顕微法から得られるものとよく一致する。

1) Plasticord PL-651型のプラベンダー押出機を用いて、ポリマー樹脂を直径約3.5mm、厚さ1.5~3mmの円筒状ペレットに押出成形した。試料に白色光線を投射し、反射した光線を1組のフィルターを通して。最後にその光の強度を測定することによって、このグラニュールの色を測定した。反射した緑色光線の百分率が高ければ白色度が高いということである。ガードナー社製XL-10A型比色計を使用した。

#### 例1

①の頃に属するペルフルオルボリエーテルにおいて $R' = -CF_3COOH$ 又は $-COOH$ である構造を有し、酸濃度分子量632を有する酸5部。ペルフルオルアルキル末端基を持つ①の頃のペルフルオルボリエーテル(PM800)3部、10% NH<sub>4</sub>OH水溶液5部及び水10部を、ガラス容器内に導入した。

得られた溶液を、直ちに攪拌しながら75℃に加熱した。完全に透明な溶液が得られた。この溶

液は直ちに冷却することによって2相に分離したが、この系は加熱に対して可逆的に挙動した。この系は80~90℃において安定な微細エマルジョンであるとわかった。75℃においてこの微細エマルジョン15.3ml(これは、前記の中性ペルフルオルボリエーテル2mlを含有する)を、機械的攪拌機を備え且つ予め真空にした容積4.2LのAISI-318型ステンレスオートクレープ中の注意深く脱気された水2Lに添加した。

機械的攪拌(800rpm)しながら、オートクレープ内の温度を95℃にした。C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>モル%及びC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>37モル%を含有する気體状混合物を用いて、圧力を20kg/cm<sup>2</sup>にした。次いで水500ml中に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>0.73g及びK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>0.73gを溶解させることによって調製した水溶液6.2mlをこのオートクレープ内に導入した。オートクレープ内の圧力が下がり始めたらすぐに、ヘキサフルオルプロパン5.8モル%を含有するC<sub>6</sub>F<sub>13</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>混合物を圧縮機を用いて供給することによって捕つ

た。15分後に、前記の過酸化塩溶液を毎時88mlの速度で供給した。この反応器内を80分間攪拌し続けた。その後に攪拌を停止し、気體状混合物を放出させた。ポリマー状物質224g/Lを含有する水性分散液が得られた。

電子顕微鏡によって測定したこの分散粒子の平均粒径は0.041μmだった。水1ml当たりの粒子数( $N_{1ml}$ )は $2.8 \times 10^{10}$ だった。

この水性分散液を機械的に攪拌することによって凝固させ、沪過し、固体状生成物を蒸留水で通り返し洗浄し、200℃の過温冷卻式オーブン中で乾燥させた。この生成物は、メルトフローインデックス(MFI)0.65g/10分、第2の融解ピーク速度28.24℃を有していた。得られた粉末をプラベンダー-熱スクリュー押出機で押出した。同時に完全に白色のペレットが得られた。この生成物は、さらに安定化したり白色化処理したりする必要がなかった。熱導度指数は5.9であり、白色度は71だった。

#### 例2

例1に従う微細エマルジョン11ml(これは、中性ペルフルオルボリエーテル1.43mlを含有する)を用いた以外は、例1と同様の操作を行なった。

6.5分後に反応を停止し、ラテックスを取り出した。ポリマー状物質225g/Lを含有する水性分散液が得られた。電子顕微鏡によって測定した平均粒径は0.048μmだった。これは、水1ml当たりの粒子数 $2.2 \times 10^{10}$ に相当する。

凝固させた粉末は、メルトフローインデックス0.92及び吸光度比3.5を有していた。

#### 例3(比較試験)

ペルフルオルアルキル末端基を有する例1のペルフルオルボリエーテル8mlを蒸留水250mlに添加した。IKAベルケ(Verke)社製のT-85型 Ultraturrax(登録商標名)式攪拌機(1.0000ppm)を用いて、この懸濁液を5分間攪拌した。これに、酸濃度分子量690を有する次式:



4 gを含有する水溶液を添加した。得られたエマルジョンをさらに5分間均質化した。この分散液を、予め真空にした容積4.24のAISI-316型ステール製オートクレーブ内に導入した。総容積2.000 m<sup>3</sup>になるまで蒸留水を添加した。オートクレーブ内の圧力を95℃にした。C<sub>6</sub>F<sub>10</sub> 6.2モル%及びC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 3.6モル%を含有する気体状混合物を用いて、圧力を20 kgs/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) にした。次いで、水500 m<sup>3</sup>中に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.73 g及びK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.73 gを溶解させることによって得られた水溶度6.2 m<sup>3</sup>をこのオートクレーブ内に導入した。オートクレーブ内の圧力が下がり始めたらすぐに、ヘキサフルオロブロベン6.7モル%を含有するC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>混合物を圧縮機を用いて供給することによって初期圧にした。15分後に、前記の過酸塩溶液を毎時6.6 m<sup>3</sup>の速度で供給した。この反応器内を65分間攪拌

水10 m<sup>3</sup>及びペルフルオルアルキル系基を有する例1のペルフルオルポリエーテルオイル3 m<sup>3</sup>を添加した。

70℃に加熱することによって、透明で安定な單一相系（これはペルフルオルポリエーテルの微細エマルジョンである）が得られた。

得られた微細エマルジョンを、機械的攪拌機を備え且つ予め真空にした容積4.24のAISI-316型ステール製オートクレーブ中の完全に脱気された水3 m<sup>3</sup>中に添加した。

機械的攪拌(600 rpm)しながら、オートクレーブ内の温度を95℃にした。ペルフルオルメチルビニルエーテルC<sub>6</sub>F<sub>10</sub> 1.5.7モル%及びC<sub>6</sub>F<sub>12</sub> 6.8.4.3モル%を含有する気体状混合物を用いて、このオートクレーブを20 kgs/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) に加圧した。次いで、

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.362 g/m<sup>3</sup>及び

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 0.362 g/m<sup>3</sup>を含有する溶液1.24 m<sup>3</sup>をこのオートクレーブ内に導入した。

し。その後に攪拌を停止し、反応器の内容物を取り出した。

ポリマー状樹脂230 g/m<sup>3</sup>を含有する水性分散液が得られた。

この水性分散液を機械的に攪拌することによって凝固させ、汎過し、固体状生成物を蒸留水で繰り返し洗浄し、200℃の空気循環式オーブン中で乾燥させた。この生成物は、融解状態における比粘度 $1.063 \times 10^4$ ボアズ、メルトフローインデックス(MFI) = 0.5 g/10分、第2の融解ピーク温度264.9℃を有していた。得られた粉末をラバングー社スクリュー押出機で押出した。規則的に完全に白色のペレットが得られた。この生成物は、さらに安定化したり白色化処理したりする必要がなかった。熱導発度指数は6.0であり、白色度は7.1だった。

#### 図4

①の項に属するペルフルオルポリエーテルの構造を有し且つ平均分子量632を有するカルボン酸4.7 m<sup>3</sup>を、10% NH<sub>4</sub> 5 m<sup>3</sup>で中和した。

オートクレーブ内の圧力が下がり始めたらすぐに、2.71モル%のC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>を含有するC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>混合物を圧縮機を用いて供給することによって補った。15分後に、前記の過酸塩溶液を毎時6.6 m<sup>3</sup>の速度で供給した。

60分間攪拌した後に反応を停止し、気体状混合物を排出させた。ポリマー214 g/m<sup>3</sup>を含有する水性分散液が得られた。

物質収支によって測定したこのポリマーの平均C<sub>6</sub>F<sub>10</sub>含有率は3.1モル%だった。

#### 図5

例1に記載の微細エマルジョン1.0 m<sup>3</sup>（これは、中性ペルフルオルポリエーテル1.3 m<sup>3</sup>を有する）を用いて、例1に記載したのと同様の操作を行なった。

オートクレーブを30℃にし、その後に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1.00 g/m<sup>3</sup>を導入し、TFEとペルフルオルメチルビニルエーテル(PEMVE)との混合物(PEMVEコモノマー1.6モル%)を用いて圧力を20 atmにした。

次いでこのオートクレーブ内に、モール塩30  
mgを含有する水溶液を導入した。オートクレー  
ブ内の圧力が下がり始めたらすぐに、C<sub>1</sub>F<sub>6</sub>に  
よってそれを捕った。反応の間に反応温度を徐々  
に60℃に上げた。75分後に攪拌を停止し、氣  
体状混合物を排出させた。ポリマー200g/L  
を含有する水性分散液が得られた。電子顕微鏡によ  
って測定した分散粒子の平均直徑は0.070μ  
だった。

水1g当たりの粒子数( $N_{\text{p}}$ )は $5.2 \times 10^{11}$   
だった。

物質収支及びFTIR分光分析によって測定し  
た、凝固させたポリマーのコモノマー含有率は  
0.62重量%だった。

代理人の氏名　　倉内基

同　　風間弘志